

CHI 659 082 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪ CH 659 082 A5

⑮ Int. Cl. 4: C 11 D 7/04  
C 11 D 7/22  
C 11 D 7/54  
C 11 D 3/60

// (C 11 D 3/60, 3:04, 3:16, 3:395)

⑯ Gesuchsnummer: 1780/84

⑯ Inhaber:  
CIBA-GEIGY AG, Basel

⑯ Anmeldungsdatum: 09.04.1984

⑯ Patent erteilt: 31.12.1986

⑯ Patentschrift  
veröffentlicht: 31.12.1986

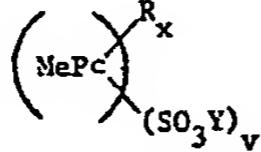
⑯ Erfinder:  
Eckhardt, Claude, Dr., Riedisheim (FR)  
Will, Hanspeter, Frenkendorf

⑭ Waschpulveradditive in Form von Speckles.

⑮ Waschpulveradditive in Form von Speckles, die  
(a) einen oder mehrere, zum Bleichen bzw. Flecken-  
entfernen dienende(n) Wirkstoff(e) oder/und zur Ver-  
besserung der Bleichwirkung dieser Wirkstoffe geeig-  
nete Substanz(en),  
(b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) anorganische(s)  
Carbonat(e) und  
(c) eine oder mehrere, bei Raumtemperatur feste Säure(n)  
oder saure Salze enthalten,  
sowie derartige Speckles enthaltende Waschpulver.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Waschpulveradditive in Form von Speckles, die
  - a) einen oder mehrere, zum Bleichen bzw. Fleckenentfernen dienende(n) Wirkstoff(e) oder/und zur Verbesserung der Bleichwirkung dieser Wirkstoffe geeignete Substanz(en),
  - b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) anorganische(s) Carbonat(e) und
  - c) eine oder mehrere, bei Raumtemperatur feste Säure(n) oder saure Salze enthalten.
2. Waschpulveradditive nach Anspruch 1, die als Komponente (a) Perverbindungen, chlorspendende Verbindungen, Chlorite, Bleichaktivatoren, Photobleichmittel, Enzyme oder Kombinationen von mehreren dieser Substanzen enthalten.
3. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 und 2, die als Komponente (a) ein anorganisches Peroxid wie ein Perborat, Percarbonat, Persulfat, Persilicat, Perphosphat oder Perpolyphosphat, Harnstoffperoxid oder eine organische Persäure, ein Salz oder ein Anhydrid davon, oder Mischungen von solchen Perverbindungen, enthalten.
4. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 2, die als Komponente (a) einen oder mehrere Photoaktivator(en) als Photobleichmittel enthalten.
5. Waschpulveradditive nach Anspruch 4, die als Photoaktivatoren wasserlösliche Zink- oder Aluminiumphthalocyanine der Formel



enthalten, worin MePc für das Zink- oder Aluminiumphthalocyaninringssystem steht, Y Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion, v eine beliebige Zahl zwischen 1 und 4, R Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor, und x eine beliebige Zahl von 0 bis 8 bedeuten.

6. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die als Komponente (b) ein oder mehrere Carbonat(e) oder Bicarbonate(e) der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder des Ammoniums, vorzugsweise Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat, enthalten.

7. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 5, die als Komponente (c) Citronensäure, Valeriansäure, höhere Monocarbonsäuren, Ascorbinsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Glutaminsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Glykolsäure oder Milchsäure oder Mischungen solcher Säuren, vorzugsweise Citronensäure oder Malonsäure, enthalten.

8. Waschpulveradditive nach einem der Ansprüche 1 bis 7, die zusätzlich eine oder mehrere Substanz(en) enthalten, die die Speckles während des Auflösungsprozesses an oder nahe der Oberfläche des Wasch- bzw. Einweichbades halten.

9. Waschpulveradditive nach Anspruch 8, enthaltend Tenside in Form von Seifen.

10. Waschpulver, enthaltend 0,2 bis 50 Gew.-% Waschpulveradditive in Form von Speckles gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Waschpulveradditive in Form von Speckles, die Wirkstoffe oder/und Hilfsmittel zum Bleichen enthalten, sowie Waschpulver, die solche Speckles enthalten.

Waschpulver werden üblicherweise durch Trocknung, insbesondere Sprühtrocknung, einer wässrigen Suspension («Slurry») hergestellt, die die meisten Bestandteile des

Waschpulvers enthält. Manche im fertigen Waschpulver enthaltene Bestandteile können jedoch aus verschiedenen Gründen nicht in dieser Art eingearbeitet werden. Es handelt sich dabei z.B. um Substanzen, die sich im wässrigen Medium und damit im Waschpulverslurry zersetzen oder die nicht hitzestabil sind und damit nicht der Sprühtrocknung unterworfen werden können. Manche Substanzen sollen aber auch aus kommerziellen Gründen als separate Bestandteile des Waschpulvers erscheinen und werden daher häufig nicht mit den übrigen Bestandteilen sprühgetrocknet. Substanzen, die meist nicht via Slurry eingearbeitet werden, sind z.B. Bleichmittel verschiedener Art wie Perborat, Percarbonat, Persäuren und andere Perverbindungen, Bleichaktivatoren, Photobleichmittel, Enzyme, Farbstoffe und andere.

Wasser- oder hitzeinstabile Substanzen können dann entweder in Pulverform oder als gröbere Partikel dem sprühgetrockneten Hauptanteil des Waschpulvers trocken zugemischt werden. Sofern diese Substanzen in Pulverform beigemischt werden, besteht allenfalls die Schwierigkeit, eine homogene Verteilung zu erhalten und mögliche Entmischung während nachträglicher Transporte zu verhindern.

Aus kommerziellen Gründen bzw. aus verschiedenen technologischen und/oder betriebshygienischen Gründen werden jedoch einige der genannten Zusätze nicht in Pulverform, sondern in Form von Partikeln zugemischt, die ähnlich gross oder grösser als die Waschpulverpartikel sind; diese Partikel, die oft auch noch eine andere Farbe als das Waschpulver aufweisen, sind in letzterem als solche meist deutlich erkennbar. Diese grösseren Partikel können verschiedene Formen haben, wobei die jeweilige Form auch durch die Herstellungsart dieser Partikel bestimmt ist. Letztere können als Körner, Granulate, als würmchenförmige, nudelförmige, nadelförmige, briekittförmige, spanförmige, flockenförmige und ähnlich geformte Gebilde vorliegen. Alle diese vorstehend genannten Partikel, die Waschpulvern zugesetzt werden und die sich vom eigentlichen Waschpulver durch anderes Aussehen (Form, Farbe) unterscheiden, werden im angelsächsischen Sprachgebrauch mit dem Sammelnamen «Speckles» bezeichnet. Auch der deutschsprachige Waschmittelfachmann benutzt seit langem diesen Ausdruck für alle diese Partikel. Der Einfachheit halber wird daher in der vorliegenden Anmeldung der Ausdruck «Speckles» bzw. Waschpulveradditive in Form von Speckles für die oben definierten, dem Waschpulver zusetzbaren Partikel verwendet.

Bei der Anwendung von Waschpulvern, die derartige Speckles enthalten, können auf dem behandelten Waschgut unter gewissen Bedingungen unerwünschte Erscheinungen auftreten. Besonders wenn ein Waschpulver zum Einweichen von Wäsche benutzt wird, wird häufig – in manchen Regionen sogar üblicherweise – das Waschgut zuerst in das Wasser eingetaucht und dann das Waschpulver daraufgestreut. Diese Vorgangsweise hat zur Folge, dass, sofern das Waschpulver Speckles enthält, letztere sich auf das Waschgut absetzen und dort während längerer Zeit am gleichen Ort liegen bleiben (die Auflösung dauert wegen der Partikelgrösse und/oder der Beschaffenheit der Speckles meist auch länger als jene der Pulverpartikel). Somit entstehen starke örtliche Überkonzentrationen an Wirkstoffen (z.B. an Bleichmitteln, Enzymen, Bleichaktivatoren usw.), die zu fleckenartigen Erscheinungen sowie unegalen Bleichwirkungen, Ent- oder Anfärbungen oder gar zu auf Anhieb nicht sichtbaren Effekten wie Faserschädigungen führen. Aber nicht nur bei der beschriebenen Einweichmethode, sondern auch bei verschiedenen anderen Waschprozessen können derartige unerwünschte Effekte auftreten.

Es wurden bereits Versuche unternommen, die oben genannten Nachteile zu überwinden, insbesondere bei farbstoffhaltigen Speckles. In der US-A 4 097 418 wurde vorge-

schlagen, ein granulierte, wasserlösliches, hydratisierbares, anorganisches Salz mit einer anionischen oberflächenaktiven Paste, die den Wirkstoff (Farbstoff) enthält, zu agglomerieren. Gemäß GB-A 1 050 127 wird das unerwünschte Anfärbeln durch farbstoffhaltige Speckles dadurch verhindert, dass man einfach einen Farbstoff verwendet, der in der alkalischen Waschlauge entfärbt wird. Diese beiden bekannten Lösungen sind jedoch nur für Farbstoff enthaltende Speckles bis zu einem gewissen Grad anwendbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Speckles zu finden, die die vorstehend genannten Nachteile nicht aufweisen, möglichst einfach und universell anwendbar sind und die sich besonders gut als Bleichmittel und ähnliche Substanzen als Wirkstoffe enthaltende Waschpulveradditive eignen.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe in einfacher Weise zufriedenstellend gelöst werden kann, wenn man Speckles herstellt, die neben der jeweiligen Wirksubstanz ein Gemisch enthalten, das bei Kontakt mit Wasser zur Bildung von Kohlendioxid führt.

Gegenstand der Erfindung sind somit Waschpulveradditive in Form von Speckles, die

a) einen oder mehrere, zum Bleichen bzw. Fleckenentfernen dienende(n) Wirkstoff(e) oder/und zur Verbesserung der Bleichwirkung dieser Wirkstoffe geeignete Substanz(en),

b) ein oder mehrere wasserlösliche(s) anorganische(s) Carbonat(e) und

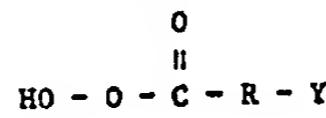
c) eine oder mehrere, bei Raumtemperatur feste Säure(n) oder saure Salze enthalten.

Die Konzentration an Komponente (a) kann in bevorzugten erfindungsgemäßen Speckles 0,005–90%, insbesondere 0,01 bis 80%, bezogen auf das Gewicht der Speckles, betragen, wobei diese Konzentration besonders von der Art der Komponente (a) abhängt.

Komponente (a) in erfindungsgemäßen Waschpulveradditiven (Speckles) ist vorzugsweise ein Bleichmittel oder ein Bestandteil eines Bleichsystems oder eine Mischung davon. Praktisch wichtige erfindungsgemäße Speckles enthalten als Komponente (a) Perverbindungen (Peroxybleichmittel), Bleichmittel auf Basis von chlorspendenden Verbindungen oder Chloriten, Bleichaktivatoren, Photobleichmittel (Photoaktivatoren), Enzyme oder Kombinationen von mehreren dieser Substanzen.

Als Perverbindungen (Peroxybleichmittel) kommen anorganische oder organische Verbindungen in Betracht. Beispiele für anorganische Peroxybleichmittel sind Alkalimetallperborate, -percarbonate, -persulfate, -persilikate, -perphosphate und -perpolyphosphate. Besonders bevorzugt sind dabei Natrium- und Kaliumperborat-monohydrat und -tetrahydrat.

Als organische Peroxybleichmittel kommen beispielsweise in Frage: Harnstoffperoxid oder eine organische Persäure, beispielsweise aus der Gruppe, die die allgemeine Formel



aufweist, worin R C<sub>1</sub>–C<sub>20</sub>-Alkylen, vorzugsweise C<sub>7</sub>–C<sub>16</sub>-Alkylen oder Phenyl und Y Wasserstoff, Nitro, Halogen, Alkyl, Aryl oder eine anionische Gruppe, z.B. der Formel COOM, CO-OOM oder SO<sub>2</sub>-OM, worin M für Wasserstoff oder ein wasserlösliches salzbildendes Kation steht, bedeuten. Beispiele für derartige Persäuren sind Monoperphthalsäure, Dipertephthalsäure, 4-Chlordiperphthalsäure, m-Chlorperbenzoësäure, p-Nitroperbenzoësäure, Diperisophthalsäure, und vor allem Diperdodecandicarbonsäure und Diperazelainsäure, sowie deren wasserlösliche Salze.

Wenn Komponente (a) in erfindungsgemäßen Speckles also ein Peroxybleichmittel ist, ist letzteres vorzugsweise ein

anorganisches Peroxid wie ein Perborat, Percarbonat, Persulfat, Persilicat, Perphosphat oder Perpolyphosphat, Harnstoffperoxid oder eine organische Persäure, ein Salz oder Anhydrid davon oder eine Mischung von solchen Perverbindungen. Vorzugsweise sind derartige Peroxybleichmittel in einer Konzentration von 10 bis 90%, insbesondere 40 bis 80%, bezogen auf das Gewicht der Speckles, enthalten.

Komponente (a) kann auch ein Bleichaktivator sein, der in den erfindungsgemäßen Speckles enthalten ist. Derartige Bleichaktivatoren verbessern bzw. beschleunigen die Wirkung der Peroxybleichmittel. Sie enthalten in der Regel eine oder mehrere Acylgruppen und gehören vorzugsweise den N-Acyl- oder den O-Acyltypen an, die eine Acylgruppe R-CO- enthalten, worin R eine C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe ist, wobei R vorzugsweise 1 bis 3 C-Atome enthält, wenn es aliphatisch, und vorzugsweise bis zu 8 C-Atome, wenn es aromatisch ist. R kann unsubstituiert sein oder beispielsweise mit C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>-Alkoxy, Halogen, Nitro oder Nitrilo. Beispiele für Gruppen von derartigen Bleichaktivatoren sind in der EP-A 3 861, Seiten 14 und 15, zu finden.

Bevorzugte Bleichaktivatoren sind u.a. N,N,N',N'-Tetraacetyläthylendiamin, N-Acetylimidazol, N-Benzoylimidazol, N,N'-Dimethylbarbiton, N,N'-diacetyl-5,5'-dimethylhydantoin, N,N,N',N'-tetraacetylglycoluril, p-Acetoxybenzolsulfonat (Na-Salz), p-Benzyloxybenzolsulfonat (Na-Salz), Acetyl-salicylsäure, Chloracetoxysalicylsäure, Trimethylcyanurat, Pentaacetylglykol und Mischungen davon.

Insbesondere können in den erfindungsgemäßen Speckles als Bleichaktivatoren N,N,N',N'-Tetraacetyläthylendiamin, N,N,N',N'-Tetraacetylglycoluril oder Pentacetylglykol enthalten sein.

Bleichaktivatoren sind in erfindungsgemäßen Speckles vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 80%, insbesondere 10 bis 50%, bezogen auf das Gewicht der Speckles, enthalten.

Erfindungsgemäße Speckles können als Komponente (a) auch andere Bleichmittel enthalten, z.B. Chlorite oder eine oder mehrere chlorspendende Verbindung(en). Solche Bleichmittel sind vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 90%, insbesondere von 30 bis 70%, bezogen auf das Gewicht der Speckles, enthalten.

Als chlorspendende Verbindungen kommen vor allem die in der Waschmittelindustrie bekannten, unter den in der Waschlauge gegebenen Bedingungen Chlor freisetzenden Verbindungen in Frage. Es kann sich dabei um organische, z.B. Dichlorisocyanurat, oder um anorganische Verbindungen handeln. Als Chlorite kommen vor allem jene des Ammoniums (unsubstituiert oder substituiert), der Alkalimetalle (z.B. Natrium, Kalium, Lithium) oder der Erdalkalimetalle (z.B. Calcium, Magnesium) in Betracht. Bevorzugt ist Natriumchlorid.

Als in erfindungsgemäßen Speckles enthaltene Enzyme kommen vor allem die üblicherweise in Waschmitteln verwendeten Enzyme in Betracht, die beim Waschprozess färbenlösende und damit bleichende Aktivität entwickeln, beispielsweise Amylasen, Proteasen, z.B. Alkalasen, oder Lipasen. Beispiele für verwendbare Enzyme sind den US-A 3 519 570 und 3 533 139 zu entnehmen. Enzyme können in den erfindungsgemäßen Speckles vorzugsweise in einer Konzentration von 5 bis 90%, insbesondere 20 bis 60%, bezogen auf das Gewicht der letzteren, vorhanden sein.

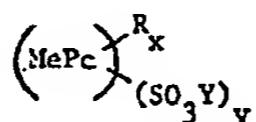
Bevorzugte erfindungsgemäße Waschpulveradditive (Speckles) enthalten als Komponente (a) einen oder mehrere Photoaktivator(en) (Photobleichmittel). Sind Photoaktivatoren in den erfindungsgemäßen Speckles enthalten, beträgt deren Konzentration vorzugsweise 0,005 bis 8%, insbesondere 0,01 bis 0,8%, bezogen auf das Gewicht der letzteren.

Als Photoaktivatoren kommen alle Substanzen in

Betracht, die photosensibilisierend wirken bzw. einen photodynamischen Effekt zeigen. Bevorzugte Photoaktivatoren sind wasserlösliche Phthalocyanine, insbesondere wasserlösliche Zink- und Aluminiumphthalocyanine. Derartige Phthalocyanine sind mit beliebigen wasserlöslichmachenden Gruppen so substituiert, dass sie hinreichend wasserlöslich sind. Die Wasserlöslichkeit beträgt z.B. mindestens 0,01 g/l, zweckmässigerweise etwa 0,1 bis 20 g/l.

Phthalocyaninverbindungen, die beispielsweise in den erfindungsgemässen Speckles enthalten sein können, sind in folgenden Publikationen beschrieben: US-A 3 927 967, US-A 4 094 806, EP-A 3 149, EP-A 3 371, EP-A 54 992, US-A 4 166 718, EP-A 47 716, EP-A 81 462. Die in diesen Publikationen beschriebenen Photoaktivatoren (Photobleichmittel) werden hiermit in die vorliegende Beschreibung eingeführt und sind somit ein Teil derselben.

Besonders bevorzugte Photoaktivatoren (Photobleichmittel), die in erfindungsgemässen Speckles enthalten sein können, entsprechen der Formel



worin MePc für das Zink- oder Aluminiumphthalocyaninringsystem steht, Y Wasserstoff, ein Alkalimetall- oder Ammoniumion, v eine beliebige Zahl zwischen 1 und 4, R Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor, und x eine beliebige Zahl von 0 bis 8 bedeuten.

In praktisch besonders wichtigen Photoaktivatoren der obigen Formel bedeutet Y Wasserstoff oder Natrium, v eine beliebige Zahl von 2,5 bis 4, und x 0 oder eine beliebige Zahl von 0,5 bis 1,5.

Als wasserlösliche anorganische Carbonate (Komponente (b) der erfindungsgemässen Speckles) werden zweckmässig Carbonate (basische Carbonate) oder Bicarbonate der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle (sofern sie hinreichend wasserlöslich sind) oder des Ammoniums, vorzugsweise Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat, eingesetzt.

Die Säurekomponente (c) kann jede anorganische oder organische Säure sein, die bei Raumtemperatur fest und beständig ist. Als anorganische Säuren können z.B. Borsäure, aber auch saure Salze, z.B. Salze von polyvalenten Säuren, wie etwa Natriumbisulfat, verwendet werden. Als organische Säuren können zweckmässig feste Sulfonsäuren, wie z.B. Sulfaminsäure, vor allem aber feste Carbonsäuren eingesetzt werden. Von letzteren kommen beispielsweise gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren, Hydroxymono- oder -dicarbonsäuren und in anderer Weise substituierte Mono- oder Dicarbonsäuren sowie auch entsprechende aromatische Carbonsäuren in Betracht.

Bevorzugte Säuren als Komponente (c) sind Citronensäure, Valeriansäure und höhere Monocarbonsäuren, Ascorbinsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Glutaminsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Mandelsäure, Oxalsäure, Phthalsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Glykolsäure und Milchsäure sowie Mischungen dieser Säuren. Besonders bewährt haben sich von diesen Säuren Citronensäure und Malonsäure.

In den erfindungsgemässen Speckles kann das Mengenverhältnis zwischen den Komponenten (b) und (c) variieren. Es muss lediglich so eingestellt sein, dass nach Zugabe zur Waschlauge diese beiden Komponenten CO<sub>2</sub> entwickeln. Das Gewichtsverhältnis zwischen den beiden Komponenten (b) und (c) kann z.B. 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 2:3 bis 9:1 betragen.

Das Mengenverhältnis zwischen der Summe der Komponenten (b) + (c) und der Komponente (a) variiert stark mit der

Natur der letzteren. Beispielsweise werden Photobleichmittel in wesentlich geringeren Mengen, bezogen auf das Waschpulvergewicht, eingesetzt als z.B. Peroxybleichmittel. Im allgemeinen kann das Verhältnis (b) + (c):(a) beispielsweise zwischen etwa 100 000:1 und 1:10 schwanken.

Die erfindungsgemässen Waschpulveradditive in Form von Speckles können neben den Komponenten (a), (b) und (c) zusätzlich noch Füllstoffe, Dispergatoren oder/und andere, in Speckles und Waschpulvern üblicherweise verwendete Bestandteile enthalten. Beispiele für derartige zusätzliche Komponenten sind Tenside, Tripolyphosphat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, Carboxymethylcellulose, Aluminiumsilikate, Nitrilotriacetat, Äthylendiamintetraacetat, hochmolekulare Kohlehydrate, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate, Salze der Maleinsäure/Acrysäure- oder Vinyläther-Copolymerisate oder Mischungen von solchen Komponenten. Diese fakultativen Komponenten können in den erfindungsgemässen Speckles in einer Konzentration von 0 bis 60%, vorzugsweise 0-30%, bezogen auf das Gewicht der letzten, vorhanden sein. Als Tenside (bzw. Dispergatoren) kommen die üblichen, in Waschmitteln eingesetzten oberflächenaktiven Substanzen in Betracht. Siehe auch die Aufzählung weiter unten in Zusammenhang mit erfindungsgemässen Waschpulvern.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform enthalten die erfindungsgemässen Waschpulveradditive neben den Komponenten (a), (b) und (c) und gegebenenfalls vorstehend genannten fakultativen Komponenten zusätzlich noch eine oder mehrere Substanzen, die die erfindungsgemässen Speckles während des Auflösungsvorganges des Waschpulvers an oder nahe der Oberfläche des Wasch- bzw. Einweichbades halten. Wie bereits eingangs erwähnt, haben die erfindungsgemässen Speckles den Vorteil, dass sie sich einerseits schnell auflösen und andererseits während des Auflösungsprozesses durch die CO<sub>2</sub>-Entwicklung an der Oberfläche des Wasch- bzw. Einweichbades und damit vom Waschgut entfernt gehalten werden. Der letztgenannte Effekt kann durch die Zugabe von Substanzen, die die Tendenz der Speckles, während des Auflösungsprozesses an der Oberfläche zu bleiben, unterstützen, noch verstärkt werden. Auf diese Weise wird die Gefahr von fleckenartigen Erscheinungen, wie ungleiche Bleichwirkungen, Ent- oder Anfärbungen auf dem Waschgut weiter verringert.

Als Substanzen, die die Speckles während des Auflösungsvorgangs zusätzlich an der Oberfläche des Bades halten, kommen vor allem Waschpulveradditive in Betracht, um das Einbringen von dem Waschprozess abträglichen Substanzen zu vermeiden, vorzugsweise solche mit geringem spezifischem Gewicht, insbesondere mit einem solchen <1.

Zweckmässig können als derartige zusätzliche Additive Tenside und wasserlösliche Polymere eingesetzt werden, die die oben genannten Bedingungen erfüllen. Geeignete Polymere sind etwa Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylacetat/Polyvinylalkohol, Polyacrylate, Maleinsäure/Acrysäure- oder Vinyläther-Copolymerisate, Carboxymethylcellulose usw.

Bevorzugt sind jedoch Tenside (oberflächenaktive Substanzen), insbesondere nichtionische und vor allem anionische Tenside. Besonders vorteilhaft sind solche Tenside, die plastifizierbar sind, wodurch die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemässen Speckles noch verbessert werden. Beispiele für Tenside, die für den vorstehend beschriebenen Zweck eingesetzt werden können, sind weiter unten bei der Aufzählung von oberflächenaktiven Substanzen zu finden, die in erfindungsgemässen Waschpulvern enthalten sein können.

Es versteht sich von selbst, dass viele der eben genannten Substanzen (z.B. Polymere, Tenside) nicht nur als zusätzliche «Schwimmhilfe» für die Speckles, sondern auch als Füll-

stoffe, Dispergatoren usw. dienen. Die Definitionen dieser beiden Gruppen von Additiven überschneiden sich daher zwangsläufig.

Als Beispiele für Tenside, die bevorzugt als Substanzen eingesetzt werden, die die erfundungsgemässen Speckles während deren Auflösung zusätzlich an der Oberfläche des Bades halten, seien erwähnt: Seifen, Fettalkoholsulfate, Olefinsulfonate, Alkylbenzolsulfonate und Äthylenoxidaddukte an Fettalkohole oder Alkylphenole, wobei die genannten anionischen Tenside bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Seifen.

Die vorstehend genannten Substanzen (insbesondere Seifen und anionische synthetische Tenside) haben den weiteren Vorteil, als «Plastifizer» zu wirken, wodurch das Extrudieren bei der Produktion der Speckles erleichtert und deren mechanische Eigenschaften verbessert werden. Außerdem ergibt sich ein Schutzeffekt, der die Lagerbeständigkeit der Speckles, insbesondere bei etwas feuchter Atmosphäre, noch verbessert.

Die vorgenannten Substanzen, die die erfundungsgemässen Speckles während des Auflösungsvorganges zusätzlich an oder nahe der Oberfläche der Wasch- bzw. Einweichflotte halten, können in den Speckles beispielsweise in einer Menge von 5 bis 60, insbesondere von 10 bis 40%, bezogen auf das Gewicht der letzteren, vorhanden sein.

Die Gesamtmenge an fakultativen Bestandteilen (im vorstehenden Absatz genannte Substanzen, Füllstoffe, Dispergatoren und andere, in Speckles üblicherweise enthaltene Bestandteile) in den erfundungsgemässen Speckles kann beispielsweise 0–70%, vorzugsweise 0–50%, insbesondere 0–40%, bezogen auf das Gewicht der letzteren, betragen. Die jeweils untere Grenze (sofern fakultative Bestandteile vorhanden sind) richtet sich nach dem Effekt, den man zu erzielen wünscht; sie kann z.B. 0,1%, 1% bzw. 5% betragen.

Die Herstellung der erfundungsgemässen Speckles erfolgt in an sich bekannter Weise. Vorzugsweise werden Herstellungsverfahren angewandt, bei denen kein oder nur wenig Wasser verwendet wird, um vorzeitige CO<sub>2</sub>-Entwicklung zu vermeiden. Zweckmässig werden die einzelnen Bestandteile (Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls fakultative Zusätze) innig miteinander vermischt und die erhaltene Mischung mit üblichen Vorrichtungen zu den Speckles-Teilchen der gewünschten Form verpresst, beispielsweise durch ein Sieb, eine Schneckenpresse oder einen Extruder (Strangpresse). Man kann der Mischung vor dem Verpressen auch eine geringe Menge Wasser oder eine nicht-wässrige Flüssigkeit, z.B. ein Tensid, vorzugsweise ein nichtionisches Tensid, zusetzen, um festere, nicht zerfallende Partikel zu erhalten.

Man kann die erfundungsgemässen Speckles auch durch Agglomeration erhalten, indem man die einzelnen Komponenten mit einer geringen Menge an Flüssigkeit, vorzugsweise einem flüssigen Tensid, versetzt und die entstehenden Teilchen, gegebenenfalls nach einer Zerkleinerung, mittels eines Siebes auf die gewünschte Korngrösse bringt. Die durch eine Flüssigkeit (siehe oben) befeuchteten Bestandteile können auch durch ein übliches Trocknungsverfahren getrocknet werden, wodurch granulatartige Partikel (Speckles) entstehen.

In den vorgenannten Herstellungsverfahren kann zum Beispiel auch einer Mischung aus den Komponenten (b) und (c) der entsprechende Wirkstoff (Bleichmittel, Photobleichmittel, Enzym usw.) in Form einer Lösung oder Dispersion zugesetzt und die entstandene Mischung nach den oben beschriebenen Methoden zu den gewünschten Speckles verarbeitet werden. Sofern der Wirkstoff in Wasser gelöst bzw. dispergiert zugesetzt wird, ist darauf zu achten, dass die Wassermenge möglichst klein gehalten wird, um vorzeitige CO<sub>2</sub>-Entwicklung in grösserem Umfang zu vermeiden.

Nach ihrer Herstellung können die erhaltenen Partikel

mittels eines Siebes oder einer analogen Vorrichtung in verschiedene Korngrössen aufgeteilt werden, um gleichkörnige Produkte zu erhalten.

Zur Herstellung von erfundungsgemässen Speckles ist s auch die in der Zeitschrift Seifen, Öle, Fette, Wachse 97 (1975), 11, 361–364, insbesondere Seite 362, beschriebene Technologie besonders geeignet, und zwar nicht nur für enzymhaltige, sondern für alle erfundungsgemässen Speckles.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Waschpulver, die die erfundungsgemässen Waschpulveradditive (Speckles) enthalten. Letztere können zu jedem beliebigen Waschpulver in üblicher Weise zugemischt und darin gleichmässig verteilt werden. Bevorzugte erfundungsgemässes Waschpulver enthalten 0,2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 20 Gew.-% der erfundungsgemässen Speckles.

Erfundungsgemässes Waschpulver enthalten neben den beschriebenen Speckles übliche Waschmittelbestandteile, beispielsweise ein oder mehrere organische Detergentien, gegebenenfalls alkalische Gerüststoffsalze usw.

Die erfundungsgemässen Waschpulver enthalten z.B. die bekannten Mischungen von Waschaktivsubstanzen wie beispielsweise Seife in Form von Schnitzeln und Pulver, Synthetika, lösliche Salze von Sulfonsäurehalbestern höherer Fettalkohole, höher und/oder mehrfach alkylsubstituierter Arylsulfonsäuren, Sulfocarbonsäureester mittlerer bis höherer Alkohole, Fettsäureacylaminoalkyl- oder -aminoarylglycerinsulfonate, Phosphorsäureester von Fettalkoholen usw. Als Aufbaustoffe, sogenannte «Builders», kommen z.B. Alkalosalze der Carboxymethylcellulose und andere «Soilredepositionsinhibitoren», ferner Alkalischilikate, Alkalicarbonate, Alkaliborate, Alkaliperborate, Alkalipercarbonate, Nitrilotriessigsäure, Äthyldiaminetetraessigsäure, Schaumstabilisatoren wie Alkanolamide höherer Fettsäuren, in Betracht. Ferner können in den Waschmitteln beispielsweise enthalten sein: antistatische Mittel, rückfettende Hautschutzmittel wie Lanolin, Antimikrobiika, Parfüme und optische Aufheller.

Beispielsweise enthalten erfundungsgemässes Waschpulver 0,2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% an erfundungsgemässen Speckles, 10–50 Gew.-% einer anionischen, nichtionischen, semipolaren, ampholytischen oder/und zwitterionischen oberflächenaktiven Substanz, 0–80% eines alkalischen Gerüststoffsalzes und gegebenenfalls weitere übliche Waschmittelbestandteile, beispielsweise solche, die vorstehend erwähnt sind.

Als oberflächenaktive Substanzen in besagten Waschpulvern kommen beispielsweise auch wasserlösliche Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfonate, äthoxylierte Alkyläthersulfate, Parafinsulfonate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate,  $\alpha$ -Sulfocarbonsäuren, deren Salze und Ester, Alkylglycerylathersulfonate, Fettsäuremonoglyceridsulfate oder -sulfonate, Alkylphenolpolyäthoxyäthersulfate, 2-Acyloxyalkansulfonate,  $\beta$ -Alkyloxyalkansulfonate, Seifen, äthoxylierte Fettalkohole, Alkylphenole, Polypropoxyglykole, Polypropoxy-äthyldiamine, Aminoxide, Phosphinoxide, Sulfoxide, aliphatische sekundäre und tertiäre Amine, aliphatische quaternäre Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen oder Mischungen der genannten Substanzen in Betracht.

Beispiele für alkalische Gerüststoffsalze, die z.B. in einer Menge von 10–60 Gew.-% in den erfundungsgemässen Waschpulvern vorhanden sein können, sind unter anderen:

wasserlösliche Alkalimetallcarbonate, -borate, -phosphate, -polyphosphate, -bicarbonate und -silicate, wasserlösliche Aminopolycarboxylate, Phytate, Polyphosphonate und -carboxylate, sowie wasserunlösliche Aluminiumsilicate.

Die vorerwähnten Substanzen (Tenside, Gerüststoffsalze usw.) können auch teilweise in den erfundungsgemässen Speckles als fakultative Bestandteile inkorporiert sein.

Waschpulver, die die erfundungsgemässen Speckles ent-

halten, haben den grossen Vorteil, dass die eingangs geschilderte Verfleckung des Waschgutes, hervorgerufen durch lokale Überkonzentration von Bleichmitteln bzw. Photobleichmitteln und anderen Wirkstoffen, die in Speckles enthalten sind, nicht oder nur in sehr geringem Mass auftritt, selbst wenn das Waschpulver direkt auf die eingeweichte Wäsche gestreut wird. Bei Kontakt mit der Waschlauge entwickeln die Komponenten (b) und (c) sofort CO<sub>2</sub>, wodurch eine sehr rasche Auflösung der Speckles gewährleistet ist. Damit erfolgt eine sehr schnelle Auflösung bzw. Dispergierung des Wirkstoffes (z.B. des Bleichmittels) in der Waschlauge und ein Absetzen der Partikel auf die Oberfläche des Waschgutes wird von vornherein vermieden. Zusätzlich werden die Speckles durch die CO<sub>2</sub>-Entwicklung während des Auflösungsvorganges an oder nahe der Oberfläche der Waschlauge und damit vom Waschgut weggehalten. Dieser Effekt wird durch den Zusatz von bestimmten Komponenten (z.B. Tenside, Polymere) zu den Speckles noch verstärkt, wodurch noch bessere Resultate erhalten werden.

Es ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, dass es als sehr überraschend angesehen werden muss, dass die erfundungsgemässen Speckles, die bei Kontakt mit Wasser CO<sub>2</sub> entwickeln, sich für den Einsatz in Waschpulvern eignen. Wie allgemein bekannt, enthalten sprühgetrocknete Waschpulver immer noch eine gewisse Menge Wasser, und es müsste daher an sich erwartet werden, dass die Speckles bereits im Waschpulver selbst CO<sub>2</sub> entwickeln. Es wurde aber überraschenderweise festgestellt, dass die beanspruchten Speckles in Waschpulvern sogar unter relativ strengen Bedingungen ausserordentlich stabil sind, so dass sie auch in der Praxis imstande sind, die eingangs geschilderte Aufgabe in hervorragender Weise zu lösen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfundung. Teile- und Prozentangaben stellen Gewichtsteile und Gewichtsprozent dar, sofern nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

a) 50 Teile Natriumpercarbonat, 35 Teile Natriumhydrogencarbonat und 15 Teile Citronensäure werden, gegebenenfalls unter Zugabe einiger Tropfen bzw. unter Aufsprühen von Spuren eines nichtionogenen Tensids, in einem Mixer vermischt und anschliessend durch einen Extruder gepresst oder durch ein Sieb gedrückt, dessen Maschenweite der gewünschten Partikelgrösse entspricht. Gegebenenfalls wird durch kurze Trocknung die Restfeuchte so eingestellt, dass kleinere oder grössere Körner oder nudelartige Gebilde resultieren. Die Partikelgrösse beträgt etwa 1,5 mm.

b) Zum Vergleich werden 50 Teile Natriumpercarbonat und 50 Teile Natriumsulfat in der unter a) beschriebenen Weise zu Speckles gleicher Korngrösse verarbeitet.

Werden die gemäss 1a) und 1b) erhaltenen Speckles auf Wasser bei Raumtemperatur aufgestreut, so fallen die Speckles gemäss 1b) bis zum Gefäßboden, wo sie sich, sofern nicht gerührt wird, langsam auflösen. Die Speckles gemäss (a) jedoch entwickeln CO<sub>2</sub>, wodurch eine sofortige Auflösung und Verteilung im Wasser bewirkt wird.

#### Beispiel 2

Die gemäss Beispiel 1 erhaltenen Speckles werden einem Basiswaschpulver der Zusammensetzung:

15,7%	Dodecylbenzolsulfonat
3,7%	Fettalkoholsulfat
2,7%	Kokossäuremonoäthanolamid
39,0%	Natriumtripolyphosphat
4,0%	Natriumsilikat
2,0%	Magnesiumsilikat

1,0%	Carboxymethylcellulose
0,5%	Natriumäthylendiamintetraacetat
6,7%	Wasser
24,6%	Natriumsulfat

in einem Verhältnis von 20 Teilen Speckles zu 80 Teilen Basiswaschpulver trocken zugemischt.

Baumwollgewebeabschnitte, die mit 0,2% des im Handel erhältlichen grauen Farbstoffes der Formel gemäss C.I. 10 36 250 gefärbt worden waren, werden in je ein Waschbecken gelegt, das so viel Wasser von 50 °C enthält, dass das Textilmaterial bedeckt ist. Das Waschpulver der oben angegebenen Zusammensetzung wird dann in einer Menge, die 4 g/l Waschlauge entspricht, auf die Waschbadoberfläche aufgestreut. Das System wird ohne Rühren 10 Minuten belassen (Einweichen). Danach werden die Gewebeabschnitte gut gespült und beobachtet: Das mit dem die Speckles gemäss Beispiel 1b) enthaltenden Waschpulver behandelte Gewebe weist schwach bis sehr deutlich sichtbare ausgebleichte Stellen auf, während beim mit dem die Speckles gemäss Beispiel 1a) enthaltenden Waschpulver behandelten Gewebe keinerlei Zerstörung der Färbung festgestellt werden kann.

Der gleiche Test wird mit Baumwollgewebe durchgeführt, das mit anderen handelsüblichen Farbstoffen, z.B. roten, blauen, gelben oder braunen Säurefarbstoffen oder roten Reaktivfarbstoffen gefärbt worden war. In allen Fällen bewirkt das Speckles gemäss Beispiel 1b) enthaltende Waschpulver mehr oder weniger starke ausgebleichte Flecken, während das die Speckles gemäss Beispiel 1a) enthaltende Waschpulver die Farbe überhaupt nicht angreift.

#### Beispiel 3

Der in Beispiel 3 beschriebene Test wird wiederholt, wobei jedoch die gefärbten Baumwollartikel durch folgende mit Test-Anschmutzungen versehene Gewebe ersetzt werden:

- mit Rotwein angeschmutztes Gewebe (EMPA-Testgewebe Nr. 114),
- 40 - mit Tee angeschmutztes Gewebe,
- mit Kaffee angeschmutztes Gewebe.

Die Einweichzeit nach Aufstreuen des Waschpulvers beträgt 5 Minuten. Nach dem Spülen zeigen die mit dem die Speckles gemäss Beispiel 1b) enthaltenden Waschpulver behandelten Testgewebe weisse Flecken an den Stellen, an denen sich die Speckles abgesetzt hatten. Die mit dem erfundungsgemässen Waschmittel (enthaltend Speckles gemäss Beispiel 1a) behandelten Gewebe sind dagegen homogen und praktisch ohne Flecken gebliebt.

#### Beispiel 4

a) Zu 75 g Natriumhydrogencarbonat und 25 g Citronensäure werden 1 ml einer 10%igen wässrigen Lösung eines sulfonierten Aluminiumphthalocyanins der ungefähren Formel AlPcCl<sub>ca.1</sub>(SO<sub>3</sub>Na)<sub>ca.3-4</sub> (AlPc = Aluminiumphthalocyanin-ringsystem) und 0,5 ml deionisiertes Wasser unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird in einem Mixer homogenisiert und anschliessend im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C während 1 Stunde getrocknet. Danach wird das getrocknete Produkt durch ein Sieb mit 800 µm Maschenweite gepresst, wobei der Feinanteil durch ein weiteres Sieb mit 315 µm Maschenweite eliminiert wird.

65 b) In gleicher Weise wie unter a) beschrieben werden Speckles hergestellt, die jedoch an Stelle von 75 g Natriumhydrogencarbonat + 25 g Citronensäure 100 g Natriumtripolyphosphat enthalten.

**Beispiel 5**

Die gemäss Beispiel 4 hergestellten Speckles werden einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung trocken zugemischt, und zwar

97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 4a)  
 (= Waschpulver 5a)  
 97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 4b)  
 (= Waschpulver 5b).

**Einweichversuch:**

1 l Wasser von ca. 35 °C wird in einem Plastikbecken vorgelegt. Eine 50 g schwere Gewebebande, handorgelförmig zusammengelegt, wird eingetaucht, so dass ca. 2,5 cm der Flotte über dem Gewebe steht. Sobald die Temperatur bei 30 °C liegt, werden 5 g des jeweiligen speckleshaltigen Waschmittels aufgestreut. Nach 30 Minuten (ohne zu rühren) wird das Gewebe 5 Sekunden lang geknetet, leicht in der Flotte bewegt, gespült und im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet.

Das mit dem Waschpulver 5b behandelte Gewebe zeigt starke, blaue Anfärbungen an den Stellen, wo die das Photobleichmittel enthaltenden Speckles sich abgesetzt hatten. Mit dem erfundungsgemässen Waschpulver 5a dagegen ist höchstens eine Spur einer blauen, egalen Nuance, jedoch keine fleckenartige Anfärbung festzustellen.

**Beispiel 6**

Mit den gemäss Beispiel 5 hergestellten Waschpulvern 5a und 5b werden ferner folgende Waschversuche mit einem mit Rotwein angeschmutzten Testgewebe (EMPA Testgewebe Nr. 114) durchgeführt:

Einweichanordnung wie bei Beispiel 5, wobei aber nur 3 Minuten – d.h. einer Wäsche von Hand entsprechend – eingeweicht wird. Nach dem Einweichen wird gespült und an der Leine bei Sonnenbestrahlung während 5 Stunden (entsprechend ca. 300 Langley) getrocknet.

Während des Trocknens werden die Gewebestücke etwa alle 30 Minuten durch Aufsprühen von Wasser wieder befeuchtet.

Das mit Waschpulver 5b behandelte Testgewebe zeigt weisse Flecken, wo die das Photobleichmittel enthaltenden Speckles sich abgesetzt hatten, während das erfundungsgemäss Waschpulver 5a zu einem egalen Ausbleichen über die ganze Fläche des Testgewebes geführt hat.

**Beispiel 7**

a) Zu 75 g Natriumhydrogencarbonat und 25 g Citronensäure werden 3 ml einer 10%igen wässrigen Lösung eines sulfonierten Zinkphthalocyanins der ungefähren Formel  $ZnPc(SO_3Na)_{ca.4}$  ( $ZnPc$  = Zinkphthalocyaninringsystem) unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird in einem Mixer homogenisiert und anschliessend im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C während 1 Stunde getrocknet. Danach wird das getrocknete Produkt durch ein Sieb mit 800 µm Maschenweite gepresst, wobei der Feinanteil durch ein weiteres Sieb mit 315 µm Maschenweite eliminiert wird.

b) In gleicher Weise wie unter a) beschrieben werden Speckles hergestellt, die jedoch an Stelle von 75 g Natriumhydrogencarbonat + 25 g Citronensäure 100 g Natriumtripolyphosphat enthalten.

**Beispiel 8**

Die gemäss Beispiel 7 hergestellten Speckles werden einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung trocken zugemischt, und zwar

97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 7a)  
 (= Waschpulver 8a)  
 97 g Basiswaschpulver + 3 g Speckles gemäss Beispiel 7b)  
 (= Waschpulver 8b).

Der in Beispiel 5 beschriebene Einweichversuch wird auch mit den Waschpulvern 8a und 8b durchgeführt. Das Waschpulver 8b führt zu starken fleckenartigen blaugrünen Anfärbungen auf dem Gewebe, während Waschpulver 8a nur eine leichte, egale blaustichige Weissnuance erzeugt.

**Beispiel 9**

Mit den Waschpulvern 8a und 8b wird der in Beispiel 6 beschriebene Waschversuch durchgeführt. Waschpulver 8b führt dabei zu fleckenartigen unegalen Bleicheeffekten an jenen Stellen des Testgewebes, an denen sich die das Photobleichmittel enthaltenden Speckles abgesetzt hatten. Die Verwendung von Waschpulver 8a ergibt ein über die ganze Fläche egal gebleichtes Testgewebe.

**Beispiel 10**

Nach der Vorschrift von Beispiel 4a) werden Speckles hergestellt, wobei jedoch an Stelle von 25 g Citronensäure 25 g einer in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen Säure eingesetzt wird. Die erhaltenen Speckles werden wie in Beispiel 5 beschrieben, mit einem Basiswaschpulver vermischt (97 g Waschpulver + jeweils 3 g Speckles). Man erhält so die Waschpulver 10a–10k gemäss nachstehender Tabelle 1, die sich vom Waschpulver 5a durch die in den Speckles enthaltene Säure unterscheiden.

Tabelle 1

Waschpulver Nr.	Säure in den Speckles (25 g/100 g Speckles)
10a	Ascorbinsäure
10b	Adipinsäure
10c	Bernsteinsäure
10d	Glutaminsäure
10e	Maleinsäure
10f	Malonsäure
10g	Mandelsäure
10h	Oxalsäure
10i	Phthalsäure
10j	Stearinsäure
10k	Weinsäure

Mit den Waschpulvern 10a bis 10k werden die in den Beispielen 5 und 6 beschriebenen Einweich- bzw. Waschversuche durchgeführt. Während das Vergleichswaschmittel 5b fleckenartige Anfärbungen (Einweichtest gemäss Beispiel 5) bzw. fleckige Bleicheeffekte (Waschtest gemäss Beispiel 6) ergibt, führen die erfundungsgemässen Waschpulver 10a bis 10k zu einer egalen, bläulichen Weissnuance (Einweichtest gemäss Beispiel 5) bzw. zu einem egalen Ausbleichen des jeweiligen Testgewebes (Waschtest gemäss Beispiel 6).

**Beispiel 11**

Nach der Vorschrift von Beispiel 4a) werden Speckles hergestellt, wobei jedoch das Verhältnis Natriumhydrogencarbonat:Citronensäure variiert wird. Dieses Verhältnis ist aus der nachstehenden Tabelle 2 zu entnehmen. Die erhaltenen Speckles werden wie in Beispiel 5 beschrieben, mit einem Basiswaschpulver vermischt (97 g Waschpulver + jeweils 3 g Speckles). Man erhält so die Waschpulver 11a bis 11f gemäss nachstehender Tabelle 2, die sich vom Waschpulver 5a durch das Verhältnis Natriumhydrogencarbonat:Citronensäure in den Speckles unterscheiden.

Tabelle 2

Waschpulver Nr.	Menge an in den Speckles vorhandenem(r) NaHCO <sub>3</sub>	Citronensäure
11a	90 g	10 g
11b	80 g	20 g
11c	70 g	30 g
11d	50 g	50 g
11e	30 g	70 g
11f	10 g	90 g

Mit den Waschpulvern 11a bis 11f werden die in den Beispielen 5 und 6 beschriebenen Einweichtest- bzw. Waschversuche durchgeführt. Während das Vergleichswaschmittel 5b fleckenartige Anfärbungen (Einweichtest gemäß Beispiel 5) bzw. fleckige Bleicheeffekte (Waschttest gemäß Beispiel 6) ergibt, führen die erfindungsgemäßen Waschpulver 11a bis 11f zu einer egalen, bläulichen Weissnuance (Einweichtest gemäß Beispiel 5) bzw. zu einem egalen Ausbleichen des jeweiligen Testgewebes (Waschttest gemäß Beispiel 6).

#### Beispiel 12

Das gemäß Beispiel 5 erhaltene Waschpulver 5a wird einem Lagertest unter extremen Bedingungen unterworfen. Das Waschpulver wird in einem offenen Karton-Behälter bei 35 °C und 90% Luftfeuchtigkeit während 10 Tagen gelagert. Das Waschpulver nimmt selbstverständlich Wasser auf und der Aspekte des Pulvers sowie auch der Speckles ändern sich entsprechend.

Dauer der Lagerung	Wasseraufnahme
Vor der Lagerung	-
Nach 3 Tagen	6%
Nach 6 Tagen	10%
Nach 10 Tagen	14%

Mit den gelagerten Waschpulverproben wird der in Beispiel 5 beschriebene Einweichtest durchgeführt. Es zeigt sich dabei, dass auch die unter extremen, in der Praxis selten vorkommenden Bedingungen gelagerten Waschpulver dem Gewebe eine egale, blaustichige Weissnuance verleihen und dass keine fleckenartige Anfärbung zu beobachten ist wie beim konventionellen Speckles enthaltenden Vergleichswaschpulver 5b.

#### Beispiel 13

Nach der Vorschrift von Beispiel 4a) werden Speckles hergestellt, die aus

12,5 g Citronensäure  
37,5 g NaHCO<sub>3</sub> und  
50 g eines Coupagmittels

sowie der in Beispiel 4a) angegebenen Menge an Wirksubstanz (sulfonierte Aluminiumphthalocyanin) bestehen. Die verwendeten Coupagmittel sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen. Die erhaltenen Speckles werden wie in Beispiel 5 beschrieben, mit einem Basiswaschpulver vermischt (97 g Waschpulver + jeweils 3 g Speckles). Man erhält so die Waschpulver 13a bis 13e gemäß nachstehender Tabelle 3, worin das in den Speckles enthaltene Coupagmittel angegeben ist.

Tabelle 3

Waschpulver Nr.	Coupagmittel in den Speckles
13a	Natriumchlorid
13b	Natriumtripolyphosphat
13c	Äthyldiamintetraessigsäure (Na-Salz)
13d	Natriumaluminiumsilikat
13e	Polyphosphatgemisch

10

Mit den Waschpulvern 13a bis 13e wird der in Beispiel 5 beschriebene Einweichtest durchgeführt. Alle 5 getesteten Waschpulver ergeben auf dem Gewebe eine egale, blaustichige Weissnuance und zeigen keine Tendenz zur fleckigen Verfärbung des Gewebes.

Durch die Art und Konzentration des Coupagmittels in den erfundungsgemäßen Speckles kann deren Aspekt in gewünschter Weise beeinflusst werden. Die Herstellbarkeit und Beständigkeit der Speckles kann durch die Wahl von geeigneten Coupagmitteln noch zusätzlich positiv beeinflusst werden.

#### Beispiel 14

25 a) 20 Teile Dichlorisocyanurat, 54 Teile Natriumhydrogencarbonat, 25 Teile Citronensäure und 1 Teil äthoxyliertes Nonylphenol (8 Äthylenoxidgruppen) werden in einem Mixer vermischt und anschließend durch einen Extruder gepresst oder durch ein Sieb gedrückt, dessen Maschenweite der gewünschten Partikelgröße entspricht. Gegebenenfalls wird durch kurze Trocknung die Restfeuchte so eingestellt, dass kleinere oder grössere Körner oder nudelartige Gebilde resultieren. Die Partikelgröße beträgt etwa 1,5 mm.  
 b) Zum Vergleich werden 20 Teile Dichlorisocyanurat, 79 35 Teile Natriumsulfat und 1 Teil äthoxyliertes Nonylphenol (8 Äthylenoxidgruppen) in der unter a) beschriebenen Weise zu Speckles gleicher Korngröße verarbeitet.

#### Beispiel 15

40 Die gemäß Beispiel 14 hergestellten Speckles werden einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung trocken zugemischt, und zwar

45 84 Teile Basiswaschpulver + 16 Teile Speckles gemäß Beispiel 14a) (= Waschpulver 15a)  
 84 Teile Basiswaschpulver + 16 Teile Speckles gemäß Beispiel 14b) (= Waschpulver 15b)

Die beiden Waschpulver 15a und 15b werden vergleichend dem in Beispiel 3 beschriebenen Bleichtest unterworfen, wobei die dort angegebenen Testanschmutzungen als Substrate verwendet werden. Resultat: Waschpulver 15b ergibt weisse Flecken an den Stellen, an denen sich die Speckles abgesetzt hatten (fleckige Ausbleichung), während 55 Waschpulver 15a die Testgewebe egal (praktisch ohne Flecken) bleicht.

#### Beispiel 16

a) 25 Teile eines löslichen proteolytischen Enzyms, 51 60 Teile Natriumhydrogencarbonat, 23 Teile Citronensäure und 1 Teil eines äthoxylierten Nonylphenols (8 Äthylenoxidgruppen) werden in einem Mixer vermischt und anschließend durch einen Extruder gepresst oder durch ein Sieb gedrückt, dessen Maschenweite der gewünschten Partikelgröße entspricht. Gegebenenfalls wird durch kurze Trocknung die Restfeuchte so eingestellt, dass kleinere oder grössere Körner oder nudelartige Gebilde resultieren. Die Partikelgröße beträgt etwa 1,5 mm.

b) Zum Vergleich werden 25 Teile des löslichen proteolytischen Enzyms, 74 Teile Natriumsulfat und 1 Teil eines äthoxylierten Nonylphenols (8 Äthylenoxidgruppen) in der unter a) beschriebenen Weise zu Speckles gleicher Korngrösse verarbeitet.

#### Beispiel 17

Die gemäss Beispiel 16 hergestellten Speckles werden einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung trocken zugemischt, und zwar

- 98 Teile Basiswaschpulver + 2 Teile Speckles gemäss Beispiel 16a) (= Waschpulver 17a)
- 98 Teile Basiswaschpulver + 2 Teile Speckles gemäss Beispiel 16b) (= Waschpulver 17b)

Die beiden Waschpulver 17a und 17b werden vergleichend dem in Beispiel 3 beschriebenen Test unterworfen, wobei jedoch als Testgewebe ein mit Blut angeschmutztes Baumwollgewebe (EMPA-Testgewebe Nr. 111) verwendet wird. Ergebnis: Waschpulver 17b ergibt sehr helle Flecken an den Stellen, wo sich die Speckles abgesetzt hatten, während Waschmittel 17a ein deutliches, egal verteiltes Ausbleichen der Anschmutzung bewirkt.

#### Beispiel 18

Zu 33 g Seife aus Behen-Säure), 48 g Natriumhydrogen-carbonat und 18 g Citronensäure wird 1 ml einer 10%igen

wässrigen Lösung eines sulfonierten Aluminiumphthalocyanins der ungefähren Formel  $\text{AlPcCl}_{\text{ca.} 1}(\text{SO}_3\text{Na})_{\text{ca.} 3-4}$  ( $\text{AlPc}$  = Aluminiumphthalocyaninringsystem) unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird in einem Mixer homogenisiert und durch ein Sieb von ca. 0,8 mm Maschenweite gepresst. Es entstehen somit Körner, die für handelsübliche Speckles repräsentativ sind.

Der Seifenzusatz bewirkt gegenüber den gemäss Beispiel 4 erhaltenen Speckles eine weitere Erhöhung der Lagerbeständigkeit der Speckles, insbesondere bei etwas feuchter Atmosphäre. Außerdem werden deren mechanische Eigenschaften weiter verbessert und bei deren Herstellung das Extrudieren erleichtert.

15

#### Beispiel 19

Analog Beispiel 5 werden die gemäss Beispiel 18 erhaltenen Speckles einem Basiswaschpulver der in Beispiel 2 angegebenen Zusammensetzung zugemischt (= Waschpulver 19a). Hierauf wird mit dem erhaltenen Waschpulver der in Beispiel 5 beschriebene Einweichversuch durchgeführt, wobei jedoch nur so viel Wasser verwendet wird, dass das Gewebe gerade noch eingetaucht werden kann. Unter diesen noch strenger Bedingungen als in Beispiel 5 beschrieben, ergibt das Waschpulver 5b sehr starke, blaue Anfärbungen, das Waschpulver 5a ganz leichte Anfärbungen. Das Waschpulver 19a ergibt sogar unter diesen erschwerten Einweichbedingungen praktisch keine fleckigen Anfärbungen.

